



Wear-resistant bearing material and a process for making it

Patent number: DE2356616
Publication date: 1974-05-22
Inventor: TUCKER JUN ROBERT CLARK
Applicant: UNION CARBIDE CORP
Classification:
- international: *B22F3/10; C22C1/05; C23C4/06; F16C33/12; F16C33/14; B22F3/10; C22C1/05; C23C4/06; F16C33/04; (IPC1-7): F16C33/06; F16C33/00*
- european: B22F3/10; C22C1/05; C23C4/06; F16C33/12; F16C33/14
Application number: DE19732356616 19731113
Priority number(s): US19720307344 19721117

Also published as:

 US3941903 (A1)
 JP49081235 (A)
 GB1456644 (A)
 FR2207193 (A1)
 CH591567 (A5)

Report a data error here

Abstract not available for DE2356616

Abstract of corresponding document: **US3941903**

A wear-resistant bearing material, and process for making it, comprising hard phase particles, such as Al₂O₃, substantially uniformly dispersed in a plasma deposited or detonation gun deposited soft ductile metal matrix, such as aluminum bronze, and wherein said particles are sized between about 0.05 microns and about 100 microns, and present in a volume fraction of between about 3% and 50%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

F 16 c, 33/06

F 16 c, 33/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

47 b, 33/06

47 b, 33/00

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 356 616

⑪

Aktenzeichen: P 23 56 616.7

⑫

Anmeldetag: 13. November 1973

⑬

Offenlegungstag: 22. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

⑬

Unionspriorität

⑭

Datum:

17. November 1972

⑮

Land:

V. St. v. Amerika

⑯

Aktenzeichen:

307344

⑰

Bezeichnung:

Abriebbeständiges Lagermaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

⑱

Zusatz zu:

—

⑲

Ausscheidung aus:

—

⑳

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Görtz, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

㉑

Als Erfinder benannt:

Tucker jun., Robert Clark, Indianapolis, Ind. (V.St.A.)

DT 2356616

PATENTANWALT

DR. G. GÖRTZ

HELMUT GÖRTZ

6 Frankfurt am Main 70

Schneckenlofstr. 27 - Tel. 61 70 70

2356616

12. November 1973
Gze/Ra.

Union Carbide Corporation, New York, N.Y. 10017 / U.S.A.

Abriebbeständiges Lagermaterial und Verfahren zu seiner
Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein abriebbeständiges Lagermaterial und ein Verfahren zu seiner Herstellung, wobei dieses Material aus einem mittels Plasmasprühtechniken, Flamsprühverfahren oder Schockwellentechnik (detonation gun) aufgetragenen Überzug aus harten Teilchen, welche im wesentlichen einheitlich in einer weichen, duktilen Metallmatrix dispergiert sind, besteht.

Nach der Theorie sollten Lagermaterialien, welche mit einem vollständigen Schmiermittelfilm arbeiten, ihre passenden, gegenüberliegenden Teile niemals berühren; unter tatsächlichen Arbeitsbedingungen tritt eine solche Berührung jedoch trotzdem auf und in einigen Fällen ist sogar ein Kontakt zwischen den Lagermaterialien und ihren passenden gegenüberliegenden Flächen notwendig. Daher ist ein erfolgreicher Einsatz von Lagermaterialien davon abhängig, wie weit seine Eigenschaften den Anforderungen des vorgesehenen Verwendungszwecks angepaßt werden können. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von konventionellen Lagermaterialien werden u.a. folgende Eigenschaften herangezogen:

409821/0872

a) Verträglichkeit (Compatibility)

Diese stellt ein Maß für die Heißlaufeigenschaften (antiwelding) und der Gefahr des "Fressens" (antiscoring) dar, wenn das Lagermaterial zusammen mit dem passenden, gegenüberliegenden Material betrieben wird. Die Reibung, die am Berührungspunkt zwischen dem Lagermaterial und seinem gegenüberliegenden Teil auftritt, kann eine lokale Schweißstelle bilden und zum Anfressen oder Abnützen führen. Daraus ergibt sich, ein gutes Lagermaterial darf mit seinem gegenüberliegenden Teil nicht leicht eine Schweißstelle bilden.

b) Anpassbarkeit (Conformability)

Damit wird die Fähigkeit umschrieben, mit der das Lager Fehlausrichtungen ausgleichen kann und sich an andere geometrische Fehler anpassen kann. Weiche Metalle mit einem geringen Elastizitätsmodul zeigen ausgezeichnete Anpaßbarkeit.

c) Einbettung (Embeddability)

Damit wird die Fähigkeit bezeichnet, Schmutz und andere Fremdstoffteilchen zu absorbieren, so daß kein Anfressen oder Abrieb auftritt.

d) Belastbarkeit

Diese wird in kp/cm^2 ausgedrückt und stellt ein Maß für den maximalen hydrodynamischen Druck dar, welchen das Material aushalten kann.

e) Ermüdungsbeständigkeit

Damit wird die Fähigkeit bezeichnet, mit der sich das Material an Belastungsschwankungen anpaßt, ohne daß Rißbildung oder Abplatzen auftreten.

Zur Zeit werden Lagermetalle (aus 80 bis 90 % Zinn, ungefähr 3 bis 8 % Kupfer und 4 bis 14 % Antimon), Bronzen und andere Kupferlegierungen, und Aluminiumlegierungen als Lagermaterialien verwendet, um den vielfältigen Anforderungen der besonderen Anwendungsbereiche gerecht zu werden. Bei der Auswahl eines besonderen Lagermaterials müssen jedoch Abstriche an der theoretisch bestimmten Leistungsfähigkeit vorgenommen werden, da sich kein Lagermaterial gegenüber allen Arbeitsanforderungen gleich gut verhält. So kann z.B. Aluminiumbronze wegen ihrer hohen Belastbarkeit in einem Lager und ihrer geringen Abnutzung ausgewählt werden, obwohl sie schlechte Verträglichkeit, Einbettung und Anpaßbarkeit in Bezug auf Bleibronze aufweist, einfach deshalb, weil Bleibronze nahezu keine Belastbarkeit besitzt.

Zu anderen Materialien, die zur Zeit oder früher als Lagermaterialien verwendet wurden, gehören Cadmium, Silber, Gußeisen, Stahl, Phenol-Kunststoffe (zusammengesetzte Materialien, die aus Baumwollgewebe, Asbest oder anderen Füllstoffen bestehen und mit Phenolharz verbunden sind), Kohlenstoff-Graphit, Gummi, keramische Werkstoffe und gemischte Werkstoffe aus Metall und keramischem Material, sog. "cermets". Übliche "cermets" enthalten einen hohen Volumenanteil an harten Teilchen (Oxyde, Carbide etc.) fast immer größer als 50 % und gewöhnlich größer als 85 %, mit einer hohen Gesamthärte, sind jedoch üblicherweise spröde und besitzen sehr schlechte Anpaßbarkeit, Stoßfestigkeit und Einbettung. Das heißt, solche "cermets" werden nur dort als Lagermaterialien verwendet, wo eine sehr sorgfältige Ausrichtung erforderlich ist, da sie sehr teuer und schwierig zu bearbeiten sind und jeweils einzeln hergestellt werden müssen.

In den letzten Jahren wurden Überzüge, die mittels Plasma-, Flammsprühverfahren oder Schockwellentechniken (detonation gun) aufgebracht worden waren, zur Herstellung von Lagermaterialien verwendet und ferner zur Reparatur von üblichen Lagern aus Knet- und Gußlegierungen. Diese Überzüge erfüllten nicht nur die Anforderungen, die an das ursprüngliche Material gestellt wurden, sondern sie wiesen darüber hinaus geringere Abnutzungsraten auf, als die üblichen Materialien. Die vorliegende Erfindung ist auf eine Verbesserung über die derzeitigen mittels Plasma-, Flammsprühverfahren oder Schockwellentechniken aufgetragenen abriebbeständigen Lagerüberzüge gerichtet; insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung auf diese Weise hergestellte Lagermaterialien, bei denen duktilen Metallmatrizen absichtlich harte Teilchen zugesetzt werden.

Allgemein gesehen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von zusammengesetzten abriebbeständigen Lagermaterialien, bei dem mittels Plasma-, Flammsprühverfahren oder Schockwellentechniken eine Mischung aus harten Teilchen (hard phase particles) mit Korngrößen von ungefähr 0,05 bis ungefähr 100 Mikron in einem Volumenanteil von ungefähr 3 bis ungefähr 50 % mit einer weichen, duktilen Metallmatrix aufgebracht wird. Im folgenden wird der Begriff "Metall" sowohl für elementare Metalle wie für Metallegierungen verwendet.

Einer der wesentlichsten Gesichtspunkte der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß diese zu Lagermaterialien mit ausgezeichnete Abriebbeständigkeit führt, ohne daß die Einbettung oder die Anpassbarkeit der Metallmatrix nachteilig beein-

flußt werden. Die Lagereigenschaften können roh nach der Härte des Gesamtmaterials abgeschätzt werden, und da ein weiches Material bessere Einbettung als ein hartes Material aufweist, ist es wichtig, daß die Gesamthärte des zusammengesetzten Materials nicht wesentlich größer ist, als die Härte des Matrixmaterials ohne die Zusätze aus harten Teilchen. Die Härte kann als Vickers-Härte (Vickers Hardness Number VHN) ausgedrückt werden, welche auch als Diamond Pyramid Hardness (DPH) bekannt ist und nach der ASTM-Testnorm E 92-67 bestimmt wird. Auf gleiche Weise kann die Härte als Rockwell-Härte (Rockwell Hardness Number or Rockwell Superficial Hardness Number) ausgedrückt und nach der ASTM-Testnorm E 18-67 bestimmt werden. Die Wirkung der Einschlüsse aus harten Teilchen auf die Härte des Matrixmaterials kann unterschiedlich sein, da Änderungen bei den Überzugs-Parametern zu deutlichen Unterschieden in der Härte des Überzugs führen können, selbst dann, wenn als Ausgangsmaterial die gleichen Pulver verwendet werden. Daher betreffen im Rahmen dieser Beschreibung alle Änderungen der Härte infolge des Einschlusses harter Teilchen die gemessene Härte des Materials mit den Einschlüssen in Bezug auf die Härte des reinen Matrixmaterials, wenn dieses unter genau den gleichen Überzugs-Parametern einen Überzug bildet. Vorzugsweise sollten die Einschlüsse an harten Teilchen in der Metallmatrix des Lagermaterials dessen Härte nicht um mehr als 30 % steigern, wenn diese als Diamond Pyramid Hardness unter einer Belastung von 300 g bestimmt wird. Wenn jedoch ein Matrixmaterial mit einer relativ geringen Härte verwendet wird, wie z.B. Blei, dann kann der prozentuale Anstieg der Härte auch wesentlich mehr als 30 % betragen. Alle Messungen an dem Matrixmaterial und an dem Material mit ein-

geschlossenen harten Teilchen sollten senkrecht zur Abrieb-Oberfläche durchgeführt werden. Für alle Lageranwendungen sollte die Härte des Matrixmaterials mit eingeschlossenen Teilchen einen Wert von ungefähr 500 DPH (unter einer Belastung von 300 g) nicht übersteigen; bevorzugt sollte dieser Wert zwischen 100 und 400 DPH liegen. Ein solcher Wert für die Härte gewährleistet adäquate Einbettung und Anpaßbarkeit.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß harte Teilchen, ob sie nun als Einschlüsse in der Lagerlegierung vorhanden sind oder als Schmutzteilchen zwischen die Lagersoberflächen geraten, zu schädlichen Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit solcher Lagermaterialien führen. In der Tat ist eine der wesentlichsten Eigenschaften von guten Lagermaterialien ihre Einbettung. Nichtsdestotrotz wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, daß der Zusatz von harten, abriebbeständigen Teilchen zu einer weichen, duktilen, mittels Plasma niedergeschlagenen Metallmatrix deren Abriebbeständigkeit erhöht, während gleichzeitig die Abnutzungsgeschwindigkeit des gesamten Systems vermindert wird. Diese nützlichen Auswirkungen werden ohne deutliche Erhöhung der Härte des Materials erreicht und daher kann das Lagermaterial immer noch wirksam fremde Teilchen, wie etwa Schmutz, aufnehmen und seine Anpaßbarkeit behalten. Die abriebbeständigen Teilchen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sollten Korngrößen zwischen ungefähr 0,05 und ungefähr 100 Mikron aufweisen, bevorzugt liegen die Korngrößen zwischen ungefähr 0,1 und ungefähr 50 Mikron; ferner sollten diese harten Teilchen einen Volumenanteil von ungefähr 3 bis ungefähr 50 %, vorzugsweise zwischen ungefähr 5 und ungefähr 25 % des Lagermaterials ausmachen. Im Rahmen

dieser Erfindung können Teilchen mit verschiedenen Formen und Zusammensetzungen erfolgreich als Zusätze zu den Lagermaterialien verwendet werden. Teilchen mit Korngrößen unter 0,05 Mikron erhöhen die Abriebbeständigkeit des Materials nicht wesentlich; und Korngrößen über 100 Mikron verursachen eine zu starke Abnutzung der gegenüberliegenden, angepaßten Oberfläche. Materialien, deren Volumenanteil an harten Teilchen über 50 % liegt, besitzen im allgemeinen keine ausreichende Einbettung und Anpaßbarkeit, während solche Materialien mit weniger als 3 Vol.-% harten Teilchen keine ausreichende Abriebbeständigkeit aufweisen.

Zu geeigneten abriebbeständigen Teilchen im Rahmen dieser Erfindung gehören Metalloxyde, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride und Metallsilizide in beliebigen Kombinationen und Mischungen. Beispielsweise fallen unter die geeigneten Metalloxyde solche Verbindungen wie Aluminiumoxyd, Siliziumoxyd, Chromoxyd, Hafniumoxyd, Berylliumoxyd, Nioboxyd, Tantaloxyd, Zirkonoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Yttriumoxyd, die Oxyde der seltenen Erden, Titandioxyd und Thoriumoxyd in allen beliebigen Mischungen, einschließlich der Spinellverbindungen solcher Oxyde.

Zu den geeigneten Metallcarbiden gehören Siliziumcarbid, Borcarbid, Hafniumcarbid, Niobcarbid, Tantalcarbid, Titan-carbid, Zirkoncarbid, Molybdäncarbid, Chromcarbid, Vanadin-carbid, Thoriumcarbid und Wolframcarbid. Zu geeigneten Metallboriden gehören Titanborid, Zirkonborid, Niobborid, Molybdänborid, Wolframborid, Tantalborid, Hafniumborid, Vanadinborid und Chromborid. Zu den geeigneten Metallnitriden gehören

Siliziumnitrid, Titanitrid, Zirkonnitrid, Hafniumnitrid, Vanadinnitrid, Niobnitrid, Bornitrid, Tantalnitrid und Chromnitrid. Zu den geeigneten Siliziden gehören Molybdänsilizid, Tantalsilizid, Wolframsilizid, Titansilizid, Zirkonsilizid, Vanadinsilizid, Niobsilizid, Chromsilizid und Borsilizid. Diese Zusätze aus harten Teilchen können zu einer Verfestigung oder Verstärkung des mittels Plasma niedergeschlagenen oder mittels Schockwellentechnik aufgetragenen Materials über dem zugrundeliegenden Matrixmaterial führen, wodurch dessen Belastbarkeit erhöht wird. Da die Härte des zugrundeliegenden Matrixmaterials durch den Zusatz der harten Teilchen vorzugsweise um nicht mehr als 30 % erhöht wird, werden die Anpaßbarkeit und die Einbettung des fertigen Lagermaterials dadurch nicht in deutlichem Ausmaß nachteilig beeinflusst. Da die harten Teilchen ferner im wesentlichen als diskrete Teilchen in dem Lagermaterial verbleiben, zeigen sie nur geringe oder gar keine Neigung, mit den meisten passend gegenüberliegenden Materialien aus Metall oder Keramik während des Betriebs eines solchen Lagers zu reagieren oder zu verschweißen, so daß sich keine Verträglichkeitsprobleme ergeben.

Die insgesamt vorhandene Verträglichkeit des Lagersystems, d.h. des Lagermaterials mit seinem in Berührung stehenden passend gegenüberliegenden Teilen, hängt hauptsächlich von dem Matrixmaterial des Lagerelements ab. Obwohl im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine große Zahl von Metallen und Metallegierungen als Matrixmaterial geeignet sind, sollte trotzdem die optimale Auswahl des Matrixmaterials unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des gegenüberliegenden Teils in dem Lagersystem, der Temperatur bei Betrieb des

Lagers und dem besonderen verwendeten Schmiermittel erfolgen. Wenn darüber hinaus das Lagermaterial als Überzug auf einem Substrat aufgebracht wird, dann muß auch die Zusammensetzung des Substrats berücksichtigt werden, damit Wechselwirkungen zwischen Substrat und Überzug minimal gehalten oder ganz ausgeschaltet werden. Werden aus dem Lagermaterial zusammengesetzte Werkstoffe oder zusammengesetzte Werkstücke hergestellt, dann kann allerdings die Zusammensetzung des Substrats unberücksichtigt bleiben. Zu den Vorteilen bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Lagermaterials als Überzug auf einem Substrat gehören:

- a) Es kann ein Substrat mit größerer Festigkeit als das Lagermaterial verwendet werden, um die gesamte Festigkeit der Lagervorrichtung zu erhöhen;
- b) Es kann eine Oberfläche mit Lagereigenschaften direkt auf einem strukturellen Bestandteil hergestellt werden, ohne daß hierzu die einzelnen bzw. getrennten Bestandteile einer Lagervorrichtung erforderlich sind;
- c) Das Gesamtgewicht einer Lagerstruktur kann dadurch vermindert werden, daß Substrate mit geringem Gewicht, wie etwa Titan oder Aluminium, eingesetzt werden; und
- d) darüber hinaus können die Kosten der Lagerstruktur dadurch vermindert werden, daß billige Substrate und relativ dünne Überzüge verwendet werden.

Ferner kann wegen der überlegenen Abriebbeständigkeit des erfindungsgemäßen Materials die erforderliche Dicke der Lageroberfläche beträchtlich verringert werden. Tatsächlich ist die Abriebbeständigkeit der erfindungsgemäßen Lagermaterialien vergleichbar mit der Abriebbeständigkeit von reinen mittels Plasma niedergeschlagenen Oxyden, Carbiden oder Nitriden, trotzdem weisen diese erfindungsgemäßen Materialien den zusätzlichen Vorteil auf, daß sie leicht bearbeitet werden können, da sie hauptsächlich aus Metallen bestehen.

Ohne darauf beschränkt zu sein, gehören zu den geeigneten Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Lagermaterialien elementare Metalle wie etwa Kupfer, Aluminium, Zinn, Blei, Zink, Wolfram, Molybdän, Tantal, Hafnium, Zirkon, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Titan und Legierungen auf der Basis obiger Metalle. Kupfer und Wolfram sind wegen ihrer hohen Abriebbeständigkeit besonders erwünscht als Überzüge auf elektrischen Kontakten. Molybdän-, Tantal-, Hafnium-, Wolfram- und Zirkonlegierungen sind wegen ihrer Beständigkeit in chemisch korrosiver Umgebung besonders erwünscht. Jeder Fachmann ist in der Lage, zu bestimmen, welches Matrixmaterial und welcher Zusatz an harten Teilchen auszuwählen ist, wenn die Betriebsbedingungen und Arbeitsparameter des Lagersystems bekannt sind. Es ist lediglich erforderlich, daß die Menge der harten Teilchen und ihre Korngrößen wie oben angegeben eingehalten werden, und daß das weiche, duktile Matrixmaterial eine Härte innerhalb des oben genannten Bereichs aufweist.

Wenn das Lagermaterial als Überzug auf einem festen strukturierten Substrat verwendet werden soll, dann gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, zu einigen Beispielen für solche Substratmaterialien Metalle, Legierungen (wie etwa Stahl, rostfreier Stahl, Legierungen auf Eisenbasis, Aluminium, Legierungen auf Aluminiumbasis, Nickel, Legierungen auf Nickelbasis, Kobalt, Legierungen auf Kobaltbasis, Kupfer, Legierungen auf Kupferbasis, Chrom, Legierungen auf Chrombasis, hochschmelzende Metalle, Legierungen auf der Basis hochschmelzender Metalle), Kohlenstoff, Graphit und Kunststoffe, einschließlich thermoplastischer Harze und wärmehärtender Kunststoffe. Der wichtige Gesichtspunkt bei der Auswahl der Substrate besteht darin, daß diese unter den Bedingungen des vorgesehenen Verwendungszwecks nicht mit dem Lagermaterial reagieren und ihre Beschaffenheit beibehalten.

Der erste Schritt bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein besonderes Matrixmaterial und geeignete Zusätze harter Teilchen auszuwählen, welche den Bedingungen für die vorgesehene Verwendung des Lagersystems standhalten. Bevorzugt liegt das Matrixmaterial in Pulverform vor und weist eine Korngröße von 0,075 mm und feiner auf. Eine Mischung dieser Bestandteile kann dann auf einem feststehenden oder beweglichen Substrat mittels üblicher Plasmasprühverfahren, wie sie etwa in den US-Patentschriften 2 858 411 und 3 016 447 beschrieben sind, oder mittels Schockwellenverfahren, wie sie in den US-Patentschriften 2 714 563, 2 950 867 und 2 964 420 beschrieben sind, oder mittels Flammsprühverfahren, wie sie in dem US-Patent 2 861 900 beschrieben sind, aufgebracht werden. Das dabei aufgebrachte

einheitliche Lagermaterial besteht aus einer lamellaren Struktur aus ineinandergreifenden und überlappenden mikroskopischen Blättchen, welche miteinander und mit dem Substrat mechanisch verbunden sind, ohne mit dem Substrat an der Zwischenschicht stark legiert zu sein, und besteht aus harten Teilchen, welche absichtlich einer duktilen Matrix zugesetzt worden sind. Diese harten Teilchen werden in der Weise zugesetzt, daß die Abriebbeständigkeit und die Festigkeit erhöht werden, ohne daß der Abrieb an der passend gegenüberliegenden Oberfläche deutlich zunimmt. Wenn der gleiche Anteil an harten Teilchen, etwa an Oxyden, als interlamellare Schichten vorliegt, etwa in Folge der Oxydation während des Niederschlagens, dann ist eine höhere Abnutzungsgeschwindigkeit und geringere Festigkeit zu erwarten; eine höhere Abnutzungsgeschwindigkeit deshalb, da größere Abrieb-Teilchen gebildet worden sind; und eine geringere Festigkeit deshalb, da die interlamellare Bindung geschwächt worden ist.

Das erfindungsgemäße Lagermaterial ist den üblichen bekannten Materialien weit überlegen, sogar den mittels Plasmaverfahren oder Schockwellentechniken aufgebrachten bekannten Materialien, für die gefunden wurde, daß sie keine größere Abriebbeständigkeit als übliche geschmiedete oder gegossene Materialien gleicher Zusammensetzung aufweisen. Es wird daher angenommen, daß die feinkörnige, lamellare Mikrostruktur der mittels Plasmaverfahren oder Schockwellentechniken aufgebrachten Materialien das Ausmaß der zusammenbackenden Teilchen zwischen den berührenden Oberflächen während des Betriebs des Lagers hemmt oder begrenzt; jedoch, was auch immer die

Ursache dafür sein mag, die Einschlüsse aus harten Teilchen verstärken darüber hinaus sogar noch die Abriebbeständigkeit des Materials.

Obwohl die Erfindung vor allem auf Überzüge aus Lagermaterialien für solche Anwendungen wie etwa Überzüge auf Lagerzapfen, Drehzapfen und Zylinder gerichtet ist, umfaßt die Erfindung auch freistehende Strukturen, die im wesentlichen aus dem erfindungsgemäß offenbarten Lagermaterial bestehen.

Im Rahmen dieser Beschreibung wird unter einer Legierung auf Basis eines bestimmten Metalles eine solche Legierung verstanden, in welcher das spezielle Metall den größten Gewichtsanteil ausmacht, wobei der Rest aus einem oder mehreren Nebenelementen oder einem oder mehreren Metallen, Verbindungen oder intermetallischen Phasen, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zugesetzt worden sind, bestehen kann.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1

Es wurden die Abrieb- und Reibungseigenschaften einer Reihe von Lagermaterialien bestimmt, die aus einem oder mehreren der in der folgenden Tabelle I aufgeführten Bestandteile hergestellt worden sind.

Tabelle IMaterialien

AMS 4640	geknetete Aluminiumbronze
LCU-2	mittels Plasma niedergeschlagene Aluminiumbronze (Kupferlegierung mit 10 Gew.-% Al) Korngröße 0,04 mm und feiner
LA-6	mittels Plasma niedergeschlagenes Aluminiumoxyd (Al_2O_3) Korngröße 0,04 mm und feiner

Zusätze

Al_2O_3	Linde B-Pulver ($\delta \text{Al}_2\text{O}_3$) - Korngröße 0,05 Mikron
Al_2O_3	Linde C-Pulver ($\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$) - Korngröße 1,0 Mikron
Al_2O_3	LA-2-400-Pulver ($\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$) - Korngröße 37 Mikron
Cr_2O_3	Pulver mit einer Korngröße von 0,04 mm und feiner
Cr_2C_3	Pulver mit einer Korngröße von 0,04 mm und feiner

Die Proben aus der gekneteten Aluminiumbronze-Legierung waren aus einem handelsüblichen Barren in wärmegehärtetem Zustand in Klötze (wie unten beschrieben) geschnitten worden (nach der AMS-Spezifikation 4640). Mit LCU-2 wird eine mittels Plasma niedergeschlagene Aluminiumbronze-Legierung bezeichnet, die kommerziell von der Union Carbide Corporation erhältlich ist. Die weiteren Beispiele für Lagermaterialien, welche Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind, wurden dadurch hergestellt, daß zuerst Pulver aus der LCU-2-Legierung mit Oxyden oder Carbiden vermischt wurden und diese Mischung dann mittels Plasma auf Stahl-Substraten (Klötzen) niedergeschlagen wurde. Die dabei erhaltenen überzogenen Materialien wurden anschließend bearbeitet oder geschliffen bis zu einer endgültigen Dicke des Überzugs von 0,508 mm. Die erhaltenen Überzüge wurden mittels Neutronen-Aktivierungsanalyse untersucht, wobei die in den Spalten 1 und 2 der Tabelle II angegebene Zusammensetzung ermittelt wurde.

Die Überzüge und ihre gekneteten Gegenstücke wurden in einer handelsüblichen Vorrichtung für Abriebprüfungen untersucht, die als Dow Corning Alpha-Abriebprüfgerät, Modell LFW-1 bekannt ist. Die Untersuchung und die Eichung der Vorrichtung erfolgten in der gleichen Weise, wie sie in der ASTM-Testnorm D2714-68 beschrieben sind. Bei dieser Untersuchung wird ein Ring mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Breite von 8,64 mm mit konstanter Geschwindigkeit unter konstanter Belastung gegen einen Klotz oder Block gedreht, der 6,35 mm breit, 10,16 mm hoch und 15,75 mm lang ist. Bei all den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden die Überzüge auf den Metallklötzen bis zu einer endgültigen Dicke von 5,08 mm auf-

gebracht und die Proben aus gekneteter Aluminiumbronze-Legierung wurden in Stücke geschnitten, welche den überzogenen Klötzen hinsichtlich Größe und Form identisch entsprachen. Die Prüfringe bestanden aus einsatzgehärtetem Stahl 4620 (R_c 58-63). Die als Mil H5606A bekannte hydraulische Flüssigkeit wurde als Schmiermittel zwischen dem geprüften Klotz und dem Ring verwendet, wenn der letztere mit einer Geschwindigkeit von 180 U/Min., was einer Oberflächengeschwindigkeit von 19,5 m/Min. entspricht, gedreht wurde. Die Versuchsdauer betrug 5400 Umdrehungen (was einer unter Gleitkontakt zurückgelegten Entfernung von 585 m entspricht) unter Belastungen von 13,6, 81,7 und 204,1 kg.

Tabelle II

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bezeichnung	Zusatz Vol.-%	Härte DPH ₃₀₀	Belastung kg	Vol.-Abnahme des Klotzes 10-6 cm ³	Vol.-Abnahme des Ringes 10-6 cm ³	Gesamt- Vol.- Abnahme 10-6 cm ³	abschlies- sende Tem- peratur des Klotzes Klotzes C	endgülti- ger Rei- bungs- koeffi- zient
geknetete Aluminium- bronze	kein	234	13,6 81,7	927 5079	-- --	927 5079	42 108	0,23 0,26
Standard- Material LCU-2		243	13,6 81,7 204,1	312 1366 2840	-- -- --	312 1366 2840	41 72 139	0,14 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (0,03 Mikron)	17,7	166	13,6 81,7 204,1	4,78 36,7 138	-- 90 492	5 127 630	34 61 109	0,14 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (0,05 Mikron)	34,5	121	13,6 81,7 204,1	5,02 29,6 114	82 215 350	87 245 464	30 63 115	0,13 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (1 Mikron)	7,26	178	13,6 81,7 204,1	7,19 30,8 152	150 175 480	157 206 632	36 67 119	0,15 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (1 Mikron)	12,4	178	81,7 204,1	26,2 126	150 475	176 601	65 118	0,16 0,12

2356616

T a b e l l e II (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bezeichnung	Zusatz Vol.-%	Härte DPH ₃₀₀	Belastung kg	Vol.-Abnahme des Klotzes 10-6 cm ³	Vol.-Abnahme des Ringes 10-6 cm ³	Gesamt- Vol.- Abnahme 10-6 cm ³	abschlies- sende Tem- peratur des Klotzes °C	endgülti- ger Rei- bungs- koeffi- zient
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (1 Mikron)	21,0	190	13,6 81,7 204,1	5,01 21,8 120	150 195 515	155 217 635	37 71 117	0,16 0,16 0,12
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (1 Mikron)	40,5	180	13,6 81,7 204,1	2,91 18,7 67,2	40 145 390	43 164 458	36 63 108	0,13 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (37 Mikron)	11,7	208	13,6 81,7 204,1	2,99 14,4 156	-- 200 555	3 214 711	36 69 106	0,15 0,14 0,14
LCU-2 + Al ₂ O ₃ (57 Mikron)	40,9	206	13,6 81,7 204,1	2,94 18,2 127	70 230 675	73 248 802	32 70 104	0,15 0,14 0,13
LCU-2 + Cr ₂ O ₃ (0,04 mm)	5,98	167	13,6 81,7 204,1	31,8 316 1400	70 82 65	102 598 1460	35 64 51	0,15 0,14 0,15
LCU-2 + Cr ₃ C ₂ (0,04 mm)	17	154	13,6 81,7 204,1	10,4 91,4 200	-- -- 225	10 91 425	32 58 111	0,13 0,13 0,14
Keines Al ₂ O ₃ (LA-6) (0,04 mm)	--	700	81,7 204,1	10,8 42,6	262 652	273 695	57 114	0,13 0,14

2356616

409821/0872

Die in der Tabelle II aufgeführten Versuchsergebnisse stellen Mittelwerte aus zwei oder mehr Untersuchungen bei jeder Belastung (Spalte 4) dar. Die abschließend gemessene Temperatur des Klotzes (Spalte 8) und der endgültige Reibungskoeffizient (Spalte 9) stellen dynamische Werte dar, die aus einer ununterbrochenen Aufzeichnung dieser Parameter abgelesen wurden. Die Volumenverminderungen (Spalte 5 und 7) wurden aus den Schrammen im Abriebbereich der Klötze und aus den Gewichtsverlusten der Ringe bestimmt. Bei der Untersuchung der gekneteten Aluminiumbronze oder der mittels Plasma niedergeschlagenen Aluminiumbronze, LCU-2, traten keine merklichen Gewichtsverluste an den Ringen auf. Tatsächlich wurde eine willkürliche Zunahme oder Abnahme von angenähert $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ gemessen, infolge des Übergangs von Aluminiumbronze auf die Stahlringe und wegen Wägefehlern; und da die Verluste an den Ringen in dieser Größenordnung unbeachtet blieben. Die Diamond-Hardness-Werte für die untersuchten Proben bei der Bestimmung mittels einem Prüfgewicht von 300 g, sind in Spalte 3 der Tabelle II aufgeführt.

Es ist leicht zu erkennen, daß das Ausmaß der Abnutzung (Spalte 7) des unmodifizierten LCU-2-Materials zumindest in der Größenordnung oder geringer ist, als das von gekneteter Aluminiumbronze. Tatsächlich hat die geknetete Aluminiumbronze der Belastung von 204,1 kg so schlecht standgehalten, daß die Messung nicht einwandfrei durchgeführt werden konnte. Die modifizierten Überzüge nach der vorliegenden Erfindung zeigen eine Abnutzung, die noch eine Größenordnung kleiner ist, als die Abnutzung des Standard-Materials LCU-2. Sogar

dann, wenn der Materialverlust der Ringe mit den erfindungsgemäß modifizierten Bronzen bestimmt wurde, dann lagen die Gesamtverluste des Systems noch weit unter den Verlusten für das Standardmaterial LCU-2 oder für die geknetete Aluminiumbronze.

Ein Vergleich von Überzügen aus modifiziertem LCU-2-Material mit einem Überzug aus mittels Plasma niedergeschlagenem reinem Aluminiumoxyd zeigt, daß selbst ein so geringer Zusatz wie etwa 7 Vol.-% Aluminiumoxyd (Al_2O_3) ein Lagermaterial ergibt, das eine viel geringere Abnutzung, bzw. kleinere Abnutzungsgeschwindigkeit aufweist. Wird das gesamte System (Klotz plus Ring) betrachtet, so tritt bei den erfindungsgemäßen Materialien eine viel geringere Gesamtabnutzung auf als bei reinem Aluminiumoxyd. Hierbei ist zu beachten, daß die erfindungsgemäß hergestellten Lagermaterialien mit einem Ein-Punkt-Werkzeug bearbeitet werden können, während reine Oxyde geschliffen werden müssen. Das heißt, die Herstellung und endgültige Bearbeitung dieser Lagermaterialien erweist sich als wesentlich weniger teuer.

Ein Blick auf die Versuchsergebnisse für die Zusätze aus Aluminiumoxyd mit unterschiedlichen Korngrößen (Tabelle II) zeigt eine kleinere Abhängigkeit der Abnutzung von diesem Parameter. Jedoch kann die Abnutzung des gesamten Systems bei hohen Belastungen zunehmen, wenn der Volumenanteil der Aluminiumoxyd-Teilchen mit gröberer Korngröße größer wird. Eine Betrachtung der Versuchsergebnisse für die Zusätze von Chromoxyd (Cr_2O_3) und Chromcarbid (Cr_2C_2) belegt, daß eine große Vielfalt von harten Teilchen als Zusätze verwendet werden kann. Trotzdem

ist es augenscheinlich, daß, da der Hauptanteil der Abriebbeständigkeit auf die harten Teilchen zurückgeht, eine Vielzahl von Matrixlegierungen verwendet werden kann.

Die Reibungskoeffizienten (Spalte 9) der modifizierten Materialien nach der vorliegenden Erfindung sind ungefähr die gleichen, wie jene von unmodifizierten, mittels Plasma niedergeschlagenen Matrixlegierungen. Hier ist zu beachten, daß das mittels Plasma niedergeschlagene Matrixmaterial einen deutlich kleineren Koeffizienten aufweist, als sein geknetetes Gegenstück, und daß dieser Vorteil durch den Zusatz von harten Teilchen nicht verlorenght.

Zusätzlich zu der Erhöhung der Abriebbeständigkeit von typischen, mittels Plasma niedergeschlagenen Lagerlegierungen, führt der Zusatz von harten Teilchen gewöhnlich auch zu einem festeren Material. Dies wird durch die Messung der Festigkeit gegenüber Druckbeanspruchung des Standard-Materials LCU-2 und von solchem Material auf der Basis von LCU-2, das mit einem nominalen Zusatz von 15 Vol.-% Aluminiumoxyd (Al_2O_3 mit einer Korngröße von 1 Mikron) modifiziert worden ist, belegt. Die Versuchsergebnisse, die bei radialer Messung (senkrecht zur Oberfläche des Überzugs) und in Längsrichtung (in der Ebene des Überzugs) bestimmt worden sind, bringt die folgende Tabelle III. Die Proben mit den Abmessungen 6 x 6 x 12 mm wurden aus einem freistehenden, 37 mm hohen Zylinder herausgeschnitten, und lieferten Lagermaterial mit einem Innendurchmesser von 36 mm und einem Außendurchmesser von etwa 50 mm; was belegt, daß diese Materialien sowohl als feste Lager oder Einsätze, wie als Überzüge verwendet werden können.

Trotz des Anstiegs der mechanischen Festigkeit wurde keine deutliche Zunahme der Härte dieser Materialien (Tabelle II) beobachtet, und daher sollten sie die für die Matrixlegierung charakteristische Einbettung beibehalten. Untersuchungen mit unmodifizierten Beryllium-Kupfer-Legierungen haben gezeigt, daß, wenn es erforderlich ist, ^{daß} das Lager höheren Belastungen ohne Deformierung standhält, dann die Festigkeit geeigneter, mittels Plasma niedergeschlagener Matrixlegierungen durch eine Wärmebehandlung erhöht werden kann, ohne daß nachteilige Auswirkungen auf deren Abriebbeständigkeit auftreten.

Tabelle III

Überzug	Preßrichtung	Elastizitäts- modul 10^3 kp/mm ²	Elastizitäts- grenze (Yield Strength) kp/mm ²	Reißfestig- keit (Ultimate Strength) kp/mm ²
Standard- Material LCU-2	längs	5,9	43,0	63,5
	radial	5,0	40,5	66,7
LCU-2 + 15 Vol.-% Al ₂ O ₃	längs	6,8	62,2	70,5
	radial	6,0	51,2	87,1

Beispiel 2

Aus den Materialien, wie sie in Spalte 2 der folgenden Tabelle IV aufgeführt sind, wurden Klötze 1 bis 7 (Spalte 1) hergestellt, mit den analogen Abmessungen der Proben 1 in Beispiel 1. Die mittels Plasma niedergeschlagenen Materialien wurden durch Vermischen von 15 Vol.-% Aluminiumoxyd (Al_2O_3 mit einer Korngröße von 1 Mikron, welches von der Union Carbide Corporation bezogen wurde und dort als Aluminiumoxyd Linde C bekannt ist) mit nicht legiertem Nickelpulver mit einer Korngröße von 0,04 mm und feiner hergestellt, oder mit einer Aluminiumlegierung, die unter der Typenbezeichnung 718 bekannt ist und ebenfalls eine Korngröße von 0,04 mm oder weniger aufweist.

Tabelle IV

<u>Material</u>	<u>abgeriebenes Volumen</u>	<u>Härte* DPII₃₀₀</u>
¹ Al (718) + 15 Vol.-% Al ₂ O ₃	5,7 x 10 ⁻⁶ cm ³	127
² Ni (LN-2) + 15 Vol.-% Al ₂ O ₃	9,0 x 10 ⁻⁶	100
³ LAL-4	1355,0 x 10 ⁻⁶	**130-170
² LN-2	1213,0 x 10 ⁻⁶	**150-275
⁴ 2014-T6 Al	3460,0 x 10 ⁻⁶	--
2014-T6 Al anodisch behandelt	2370,0 x 10 ⁻⁶	--
⁵ 7075-T6 Al	6000,0 x 10 ⁻⁶	--

¹718 Al enthält 12 Gew.-% Si - Rest Al - Korngröße 0,04 mm und feiner

²LN-2 besteht aus nichtlegiertem Ni - Korngröße 0,04 mm und feiner

³LAL-4 enthält 12 Gew.-% Si - Rest Al - Korngröße 0,075 mm und feiner

⁴2014 enthält 4,4 Gew.-% Cu - 0,9 Si - 0,8 Mn - 0,5 Mg - Rest Al

⁵7075 enthält 2,5 Gew.-% Mg - 0,3 Cr - 5,6 Zn - 1,6 Cu - Rest Al

* Alle Härtewerte wurden an Querschnitten des Überzugs parallel zur Oberfläche bestimmt.

** Herstellungsbedingter Härtebereich für handelsüblich erhältliche; mittels Plasma aufgebraute Überzüge aus LAL-4 und LN-2.

Diese Mischungen wurden mittels Plasma auf Alpha-Abrieb-Klötzen niedergeschlagen, wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind, und bis zu einer abschließenden Dicke von 0,152 mm bearbeitet. Ähnliche Proben wurden aus mittels Plasma niedergeschlagenen Überzügen aus üblichem Nickelpulver (das unter der Bezeichnung LN-2 von der Union Carbide Corporation bezogen wurde) und aus Aluminiumpulver (das unter der Bezeichnung LAL-4 von der Union Carbide Corporation bezogen wurde) hergestellt. Diese überzogenen Proben wurden mit anderen Proben aus gekneteten Aluminiumlegierungen, die nach den Richtlinien der Aluminum Association of America als 2014-T6, 7075-T6 und 2014-T6 (anodisch behandelt) bezeichnet werden. Alle diese Proben wurden in der gleichen Dow-Alpha-Abriebprüfvorrichtung, wie in Beispiel 1 angegeben, untersucht, wobei die Vorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 180 U/Min. (Oberflächengeschwindigkeit von 19,5 m/Min.) für eine Versuchsdauer von 5400 Umdrehungen betrieben wurde, mit der hydraulischen Flüssigkeit Mil H 5606A, bei einer Belastung von 13,6 kg. Unter diesen Bedingungen waren die Abriebschrammen sehr klein, und die Werte für eine Belastung von 13,6 kg wurden aus den entsprechenden Werten unter einer Belastung von 81,7 kg extrapoliert. Die Verbesserungen, welche sich aufgrund der Zugabe der Oxyde ergaben, zeigen, daß das Ausmaß der Abnutzung, bzw. die Abnutzungsgeschwindigkeit stark vermindert worden sind.

Patentansprüche

1. Abriebbeständiges Lagermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es aus harten Teilchen, welche einheitlich in einer weichen, duktilen Metallmatrix dispergiert sind, besteht, wobei die harten Teilchen Korngrößen zwischen ungefähr 0,05 und ungefähr 100 Mikron aufweisen und ihr Volumenanteil zwischen ungefähr 3 und ungefähr 50 % beträgt; und die Härte des Lagermaterials bei der Bestimmung mit einem Prüfgewicht von 300 g einen Wert von 500 DPH (Diamond Pyramid Hardness) nicht übersteigt.
2. Lagermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lagermaterial als Überzug auf einem Substrat aufgebracht wird.
3. Lagermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die harten Teilchen aus zumindest einem der folgenden Materialien bestehen, nämlich Metalloxyde, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride und Metallsilizide; und daß die Metallmatrix aus wenigstens einem der folgenden Materialien besteht, nämlich Kupfer, Aluminium, Titan, Zinn, Blei, Zink, Wolfram, Molybdän, Tantal, Hafnium, Zirkon, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, und aus Legierungen, welche diese Metalle als Hauptbestandteil enthalten.
4. Lagermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die harten Teilchen aus wenigstens einem der folgenden Materialien bestehen, nämlich Aluminiumoxyd, Siliziumoxyd,

Chromoxyd, Hafniumoxyd, Berylliumoxyd, Zirkonoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Yttriumoxyd, Thoriumoxyd, Tantaloxyd, Nioboxyd, die Oxyde der seltenen Erden, Titandioxyd und Spinellverbindungen dieser Oxyde, Siliziumcarbid, Borcarbid, Hafniumcarbid, Niobcarbid, Tantalcarbid, Titancarbid, Zirkoncarbid, Molybdäncarbid, Chromcarbid, Wolframcarbid, Vanadincarbid, Thoriumcarbid, Titanborid, Zirkonborid, Niobborid, Molybdänborid, Wolframborid, Tantalborid, Hafniumborid, Vanadinborid, Chromborid, Siliziumnitrid, Titannitrid, Bornitrid, Zirkonnitrid, Hafniumnitrid, Vanadinnitrid, Niobnitrid, Tantalnitrid, Chromnitrid, Molybdänsilizid, Tantalsilizid, Wolframsilizid, Titansilizid, Zirkonsilizid, Vanadinsilizid, Niobsilizid, Chromsilizid und Borsilizid.

5. Lagermaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die harten Teilchen aus Aluminiumoxyd, Chromoxyd und/oder Chromcarbid bestehen, und daß das Material der Metallmatrix aus Legierungen auf Kupferbasis, Legierungen auf Nickelbasis und/oder Legierungen auf Aluminiumbasis besteht.
6. Lagermaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die harten Teilchen Korngrößen zwischen ungefähr 0,1 und ungefähr 50 Mikron aufweisen und in einem Volumenanteil zwischen ungefähr 5 und ungefähr 25 % vorhanden sind.

7. Verfahren zur Herstellung eines abriebbeständigen Lagermaterials auf einem festen, strukturierten Substrat, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

- a) Aus harten Teilchen und aus wenigstens einem Pulver aus elementarem Metall oder Metallegierungen wird eine Mischung hergestellt; hierbei weisen die harten Teilchen Korngrößen zwischen ungefähr 0,05 und ungefähr 100 Mikron auf und ihr Volumenanteil liegt zwischen ungefähr 3 und ungefähr 50 %; während die Korngrößen der Metallpulver 0,075 mm und weniger betragen; und
- b) diese Mischung aus harten Teilchen/wird so mittels einem Verfahren, wie dem Plasmasprühverfahren, dem Flamsprühverfahren oder der Schockwellentechnik auf einem Substrat aufgebracht, daß dabei ein Lagermaterial aus harten Teilchen, welche einheitlich in der Metallmatrix dispergiert sind, gebildet wird, wobei dieses Lagermaterial bei der Bestimmung mit einem Prüfgewicht von 300 g eine Härte aufweist, welche nicht über 500 DPH (Diamond Pyramid Hardness) hinausgeht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich das niedergeschlagene Lagermaterial von dem Substrat entfernt wird, wobei ein zusammengesetztes Lagermaterial erhalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als harte Teilchen wenigstens eins der folgenden Materialien, nämlich Metalloxyde, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride und Metallsilizide verwendet wird, und daß als pulverförmiges Metall zumindest eines der folgenden Materialien, nämlich Kupfer, Aluminium, Titan, Zinn, Blei, Zink, Wolfram, Molybdän, Tantal, Hafnium, Zirkon, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt und Legierungen, welche diese Metalle als Hauptbestandteil enthalten, verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als harte Teilchen wenigstens eines der folgenden Materialien verwendet wird, nämlich Aluminiumoxyd, Siliziumoxyd, Chromoxyd, Hafniumoxyd, Berylliumoxyd, Zirkonoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Yttriumoxyd, die Oxyde der seltenen Erden, Titandioxyd, Thoriumoxyd, Tantaloxyd, Nioboxyd und Spinellverbindungen dieser Oxyde, Siliziumcarbid, Borcarbid, Hafniumcarbid, Niobcarbid, Tantalcarbid, Titan-carbid, Zirkoncarbid, Molybdän-carbid, Chromcarbid, Vanadincarbid, Thoriumcarbid, Wolframcarbid, Titanborid, Zirkonborid, Niobborid, Molybdänborid, Wolframborid, Tantalborid, Chromborid, Hafniumborid, Vanadinborid, Bornitrid, Siliziumnitrid, Titannitrid, Zirkonnitrid, Hafniumnitrid, Vanadinnitrid, Niobnitrid, Tantalnitrid, Chromnitrid, Molybdänsilizid, Tantalsilizid, Wolframsilizid, Titansilizid, Zirkonsilizid, Vanadinsilizid, Niobsilizid, Chromsilizid und Borsilizid.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als harte Teilchen Aluminiumoxyd, Chromoxyd und/oder Chromcarbid verwendet werden; und daß als Metallpulver Legierungen auf Aluminiumbasis, Kupferbasis und/oder Nickelbasis verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.